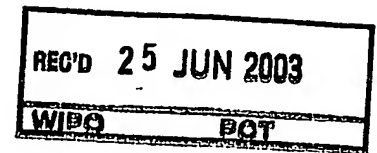




SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

Rec'd PCT/ATO 513 DES 2004  
7 1. 06. 03 #2



### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

### Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

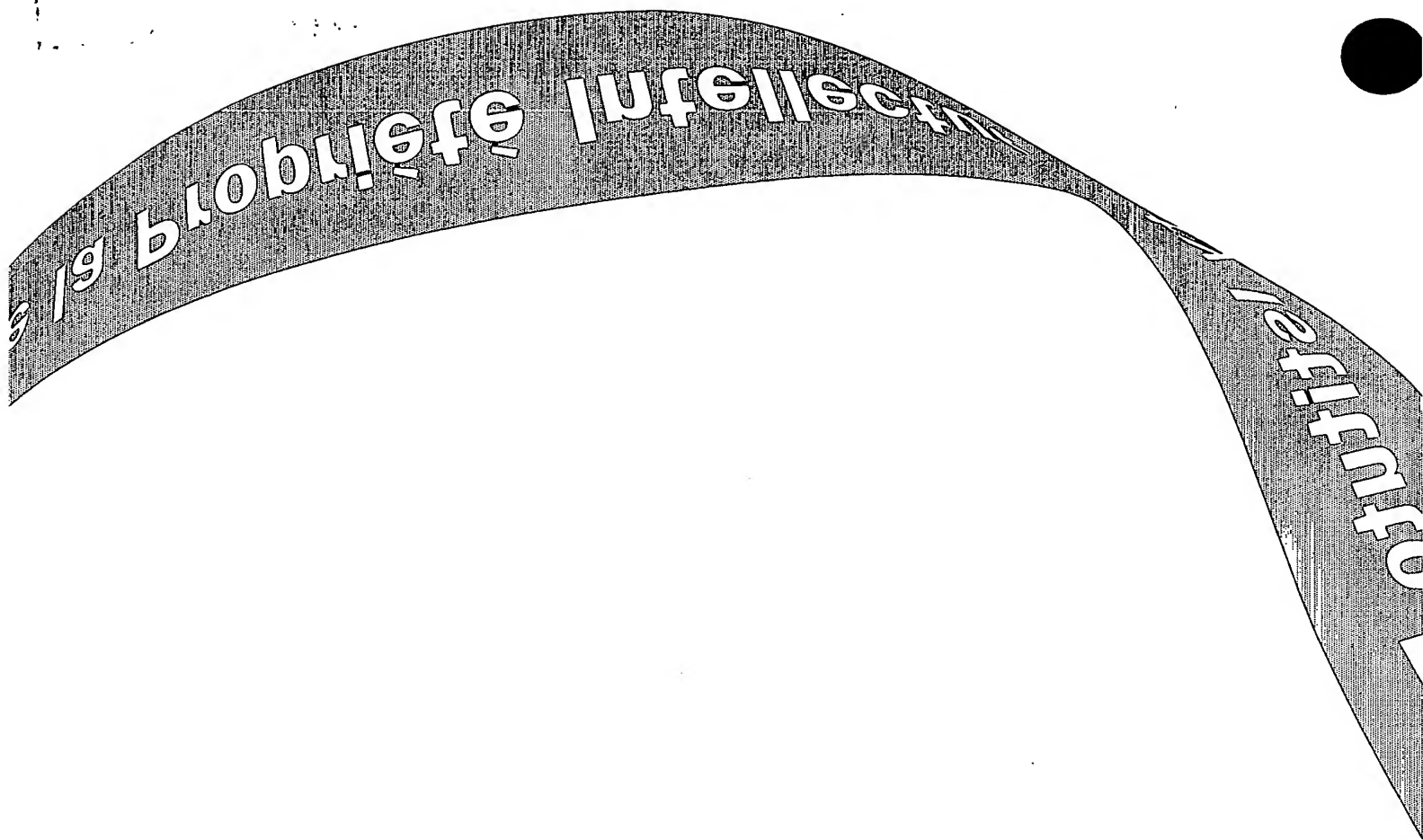
Bern, 30. APR. 2003

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

*H. Jenni*  
Heinz Jenni



2007/25

Patentgesuch Nr. 2002 1012/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Farbstoffe mit angepasster Substantivität.

Patentbewerber:

Clariant International Ltd.  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz 1

Anmeldedatum: 13.06.2002

Voraussichtliche Klassen: C09B, C09D, D06P

## Farbstoffe mit angepasster Substantivität

Gegenstand dieser Erfindung sind Reaktivfarbstoffmischungen, deren Herstellung und Verwendung zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien, insbesondere auch  
5 mittels Ink-jet- Verfahren. Die Erfindung betrifft weiter Farbstoffmischungen für das Trichromiefärbeverfahren enthaltend die neuen Reaktivfarbstoffmischungen und Verfahren zu deren Verwendung.

Trichromiefärben ist aus der Literatur für unterschiedliche Farbstoffklassen hinlänglich  
10 bekannt, so z.B. aus EP 83 299, DE 2623178, EP 226 982 und EP 808 940.

Für das Färben und Bedrucken von Baumwolle und cellulosehaltigen Materialien sind Farbstoffe oder Farbstoffmischungen erforderlich, die eine angepasste Substantivität haben, und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile  
15 aufweisen. Sie sollen ferner eine hohe Reaktivität besitzen, so dass nur kurze Verweilzeiten erforderlich sind, und sie sollen insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden liefern.

Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-  
20 Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen, und ausserdem sollten die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschbar sein.

Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

25

Die im Verfahren zu verwendenden Farbstoffe sollen einen gleichmässigen Farbaufbau bei gleichzeitiger Nuancenkonstanz in verschiedenen Konzentrationen zeigen.

Im Ausziehverfahren können Reaktivfarbstoffe, mit zwei (oder mehreren)  
30 Sulfatoethylsulfonreaktivgruppen, die vor der Alkalizugabe nur eine niedrige Substantivität zur Faser aufweisen, nach der Alkalizugabe aber sprunghaft aufziehen, zu schipprigen oder unegalten Färbungen führen. Solche Farbstoffe sind in Trichromie-

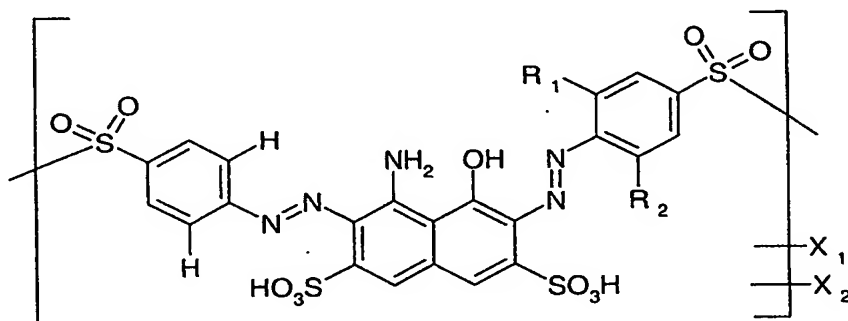
Färbungen schlecht kombinierbar mit weiteren Trichromie-Partnern mittlerer und hoher Substantivität.

- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte
- 5   Reaktivfarbstoffe bzw. Reaktivfarbstoffmischungen zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen.

Es hat sich gezeigt, dass mit den erfindungsgemässen Mischungen von definierten neuen bireaktiven Farbstoffmischungen die gestellte Aufgabe gelöst wird.

10

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel 1



1

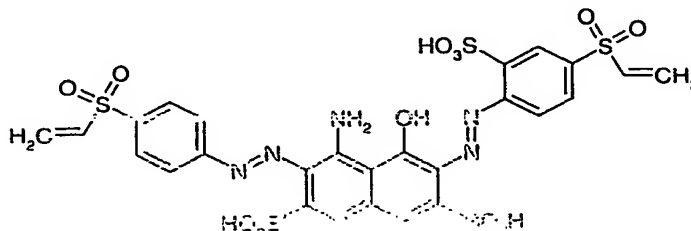
oder Mischungen von Verbindungen der Formel 1

wobei,

- 15    $R_1$     H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  
       $R_2$     H,  $\text{SO}_3\text{H}$   
       $X_1$      $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$   
       $X_2$      $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , entsprechen,

und der Anteil an der Verbindung 1d

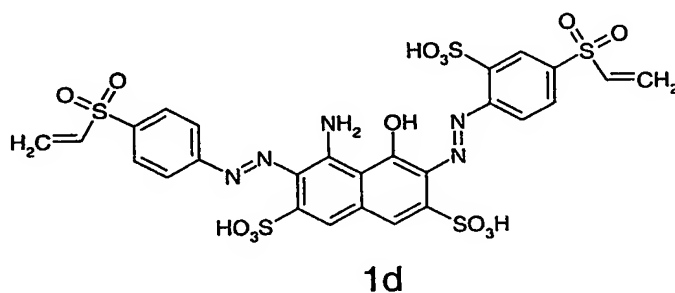
20



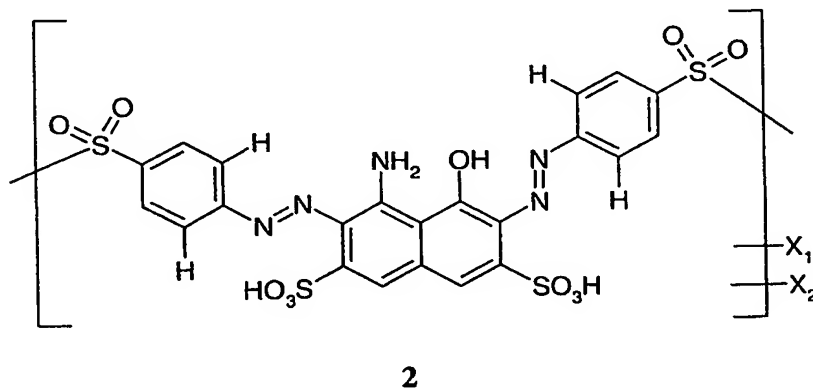
in den Mischungen gemäss Formel 1 mehr als 40 % beträgt.

- 5 Der erfindungsgemässe Farbstoff 1 und Mischungen von solchen Farbstoffen sind geeignet für den Trichromiefärbeprozess als Blaukomponente. Besonders geeignet ist der erfindungsgemässe Farbstoff 1d für den Trichromiefärbeprozess als Blaukomponenten.

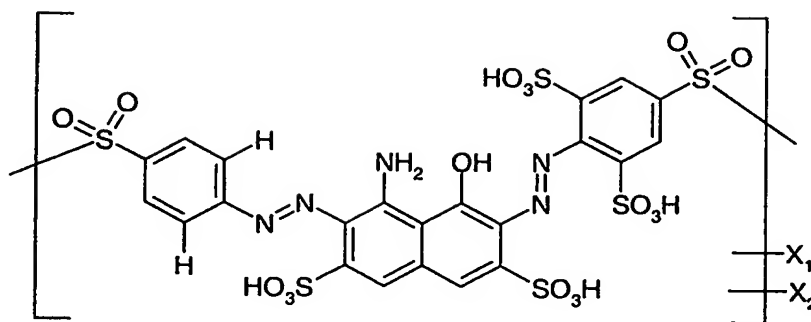
- 10 Bevorzugte Mischungen enthaltend Mischungen von Verbindungen gemäss Formel 1 besteht die Mischung der Verbindungen gemäss Formel 1 aus mehr als 50% der Verbindung gemäss Formel 1d



- 15 und weniger als 20% der Verbindung gemäss Formel 2



und weniger als 10 % der Verbindung gemäss Formel 3



3

beträgt, wobei

- $R_1$  H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  
 5  $R_2$  H,  $\text{SO}_3\text{H}$   
 $X_1$   $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$   
 $X_2$   $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , entsprechen.

- Zum Färben nach dem Trichromieverfahren sind Farbstoffmischungen geeignet, die  
 10 Farbstoffe gemäss der Formel 1 als Blaelemente zusammen mindestens einer rot- oder  
 rotbraunfärbende Komponente und mindestens einer gelb oder orange färbenden  
 Komponente enthalten.

- Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen von Verbindungen eignen sich  
 15 zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen  
 Substraten.

- Gemäss einem anderen Aspekt der Erfindung wird demnach ein Verfahren zum Färben  
 oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten  
 20 vorgesehen, worin mit den oben definierten Verbindungen oder Mischungen gefärbt  
 oder bedruckt wird.

- Es sollte beachtet werden, dass jeglicher Verweis auf Verbindungen oder Mischungen  
 im Plural hierin auch als Verweis auf eine Verbindung oder eine Mischung im Singular  
 25 gedeutet werden soll und umgekehrt. Jeglicher Verweis auf Drucktechniken beinhaltet

Als bevorzugte Substrate sind Leder und Fasermaterialien zu nennen, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese  
5 enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

Gemäss einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung von den oben definierten Verbindungen, deren Salzen oder Mischungen zum Färben oder  
10 Bedrucken der oben beschriebenen Substrate vorgesehen.

Die Verbindungen der Formel 1 können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren im Temperaturbereich von 40-70°C  
15 gefärbt.

Die Verbindungen gemäss der Erfindung können als Einzelfarbstoffe oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften, wie z.B. ihre  
20 allgemeinen Echtheiten, ihren Auszieh- und Fixierwert etc. besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen ebenso gute Echtheiten wie die Färbungen mit dem Einzelfarbstoff. Insbesondere sind die Farbstoffe der Formel 1 als blaues Trichromieelemente geeignet.

25 Mit den Verbindungen der Formel 1 werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z.B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser und Schweisseechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen  
30 wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborat- und percarbonathaltigen Waschmitteln insbesondere auch solchen mit Bleichaktivatoren, wie TAED, etc..



Gemäss einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein hydroxygruppen- oder stickstoffhaltiges organisches Substrat vorgesehen, das gemäss dem oben beschriebenen Färbe- oder Druckverfahren, inklusive, dem Ink-Jet Druckverfahren, gefärbt oder bedruckt wurde.

5

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Substrate, insbesondere Zellulose, Polyamide und animalische Fasern, bevorzugt Baumwolle, die mit solchen Verbindungen gefärbt wurden.

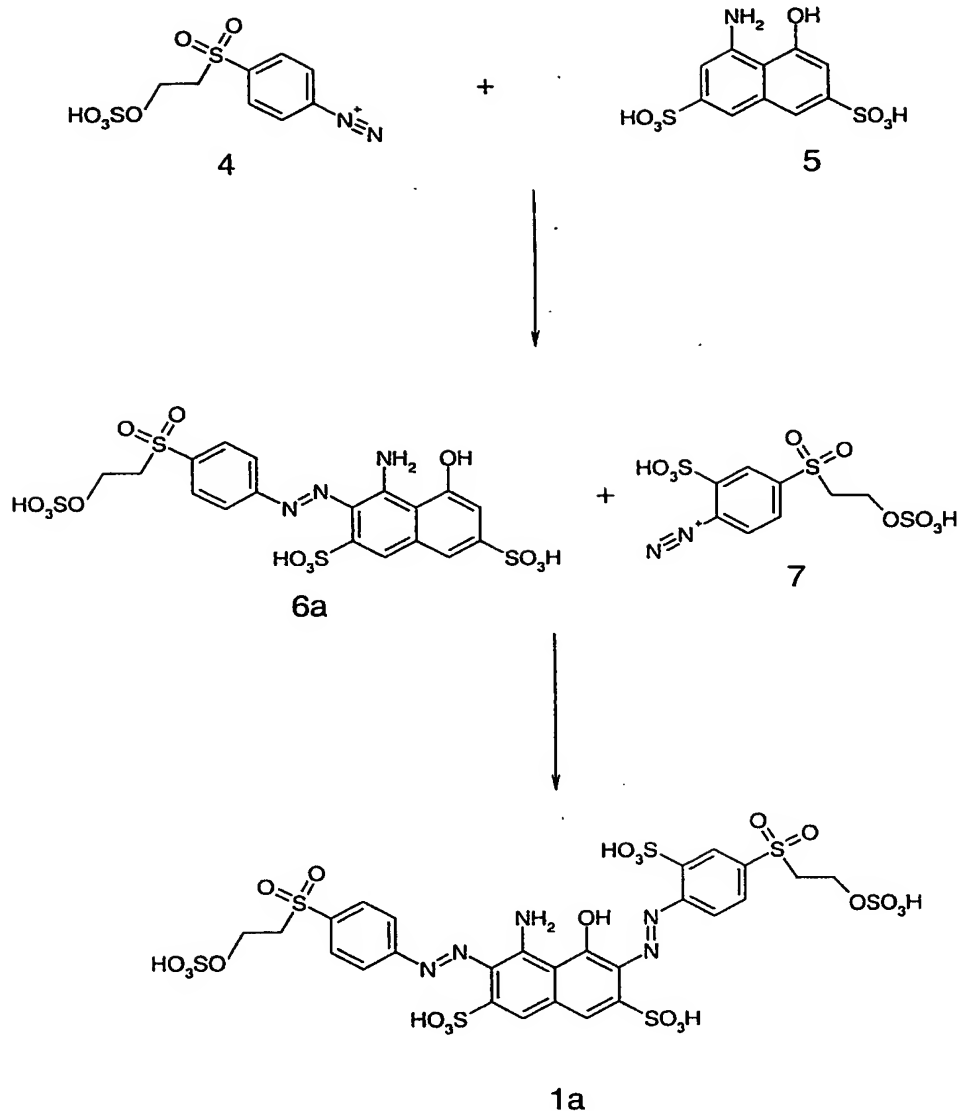
- 10 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel (I) oder Gemischen davon Komponente in einer Inkjet-Drucktinte. Zur Herstellung solcher Drucktinten können verschiedene organische Lösungsmittel und deren Mischungen verwendet werden, wie zum Beispiel Alkohole, Ether, Ester, Nitrile, carbonsäureamide, cyclische amide, Harnstoff, Sulfone und Sulfoxide.

15

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 15 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

- 20 Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen gemäss der Formel 1 beinhaltet folgende Schritte: Das Diazoniumsalz (4) wird sauer auf 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (5) zum Monoazofarbstoff (6a) gekuppelt. Auf den Monoazofarbstoff 6a wird danach das Diazoniumsalze 7 neutral zum Farbstoff 1a gekuppelt.

25



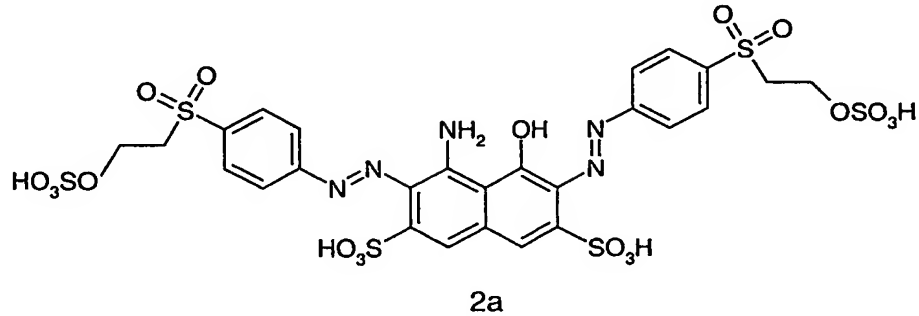
Die Verbindung (**1a**) entspricht dem in der Patentschrift CH 657 865 A5, Beispiel 1 beschriebenen Bis-Sulfatoethylsulfonyl-Reaktivfarbstoff.

5

Aus synthetischen Gründen beinhalten technische Qualitäten des Farbstoffes des Farbstoffs **1a** im Allgemeinen einen Anteil von 5 - 10% an C.I. Reaktiv Schwarz 5 (vgl. Formel **2a**). Da der Farbstoff C.I. Reaktiv Schwarz 5 gegenüber dem Farbstoff **1a** deutlich schlechtere Echtheiten aufweist, sollte der Anteil an **2a** (C.I. Reaktiv Schwarz 5) durch geeignete Massnahmen klein gehalten werden und es ist z.B. vorteilhaft bei der Synthese des Farbstoffs der Formel **1a** den Überschuss der Diazokomponente **4**, er

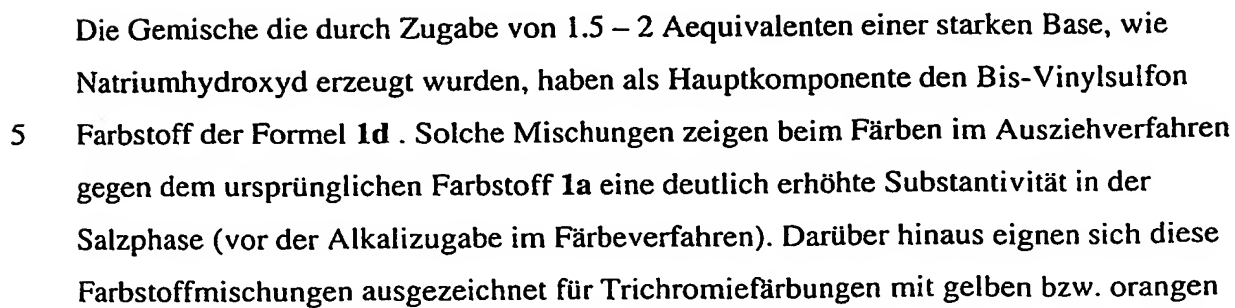
10

beträgt üblicherweise ca. 5 – 15 % gegenüber 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (5), knapp zu halten.



5

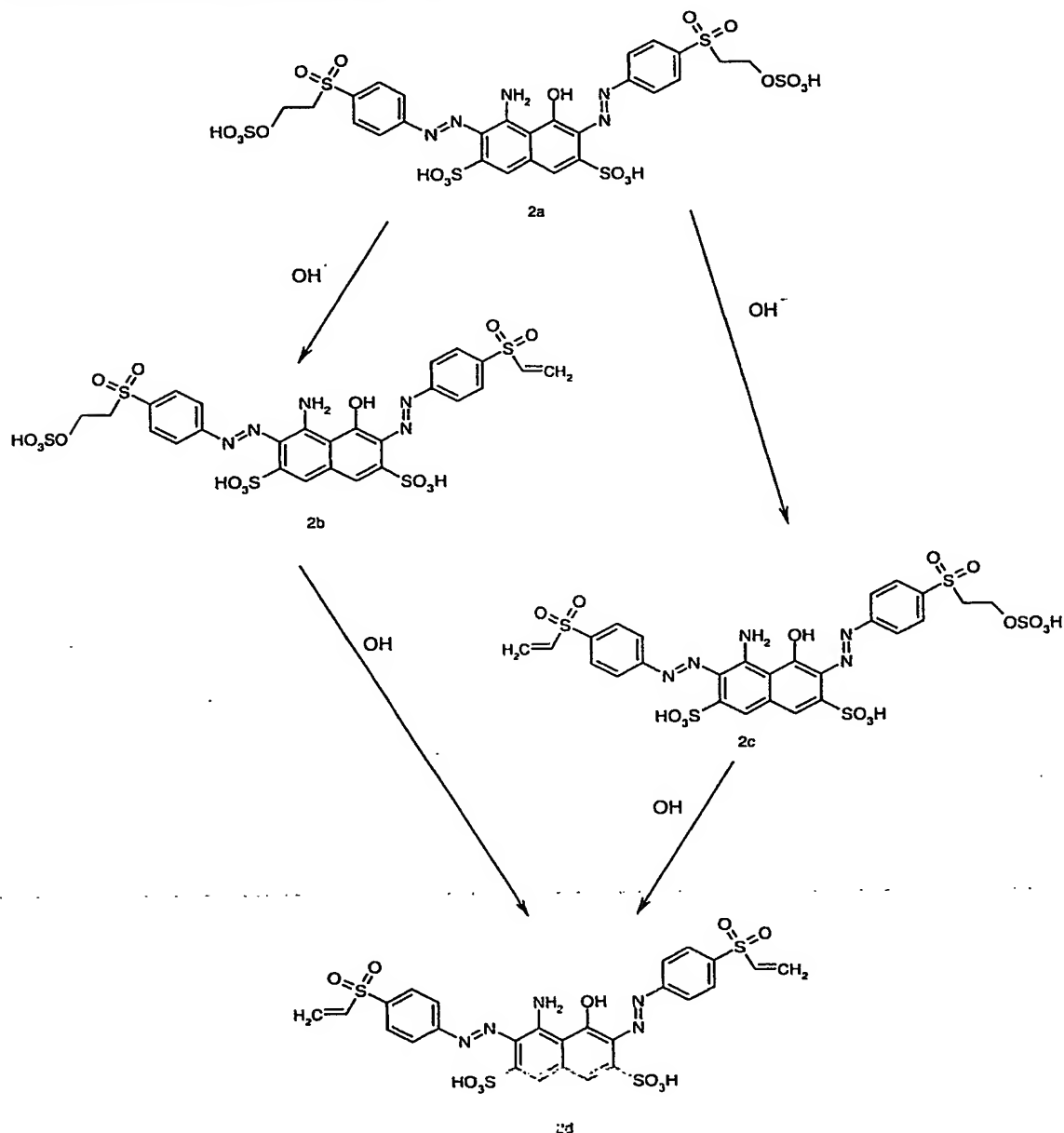
Durch Behandlung des Farbstoffes der Formel 1a mit unterschiedlichen Mengen einer starken Base, wie z.B. eines Alkalihydroxids erhält man Gemische, die die Farbstoffe der Formeln 1a,1b,1c und 1d enthalten. Dabei werden zwischen 1.3 und 2.4 Äquivalente Base zugegeben.



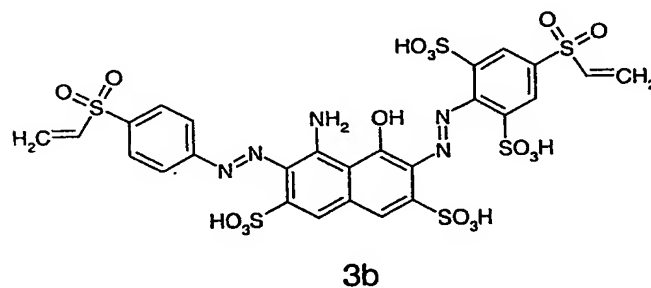
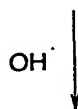
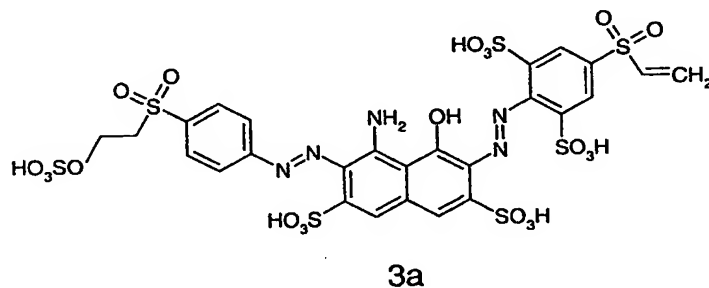
5

sowie roten bzw. braunen Elementen. Trotz der deutlich erhöhten Substantivität haben die erfindungsgemässen Farbstoff-Gemische immer noch gute Löslichkeiten.

- Selbstverständlich reagiert der eventuell in den technischen Chargen des Farbstoffs 1a enthaltene Farbstoff 2a ebenfalls mit Lauge in ähnlicher Weise wie der Farbstoff 1a. Bei Alkalibehandlung des Farbstoffs 2a entstehen die Farbstoffe der Strukturen 2b, 2c, und daraus der Farbstoff der Struktur 2d.



Aminophenyl-2'-sulfatoethylsulfon, wie in der Patentschrift DE 2538723 beschrieben, hergestellt, so kann, so sind im Reaktionsgemisch auch die Farbstoffe der Strukturen 3a und 3b in geringen Mengen nachweisbar.



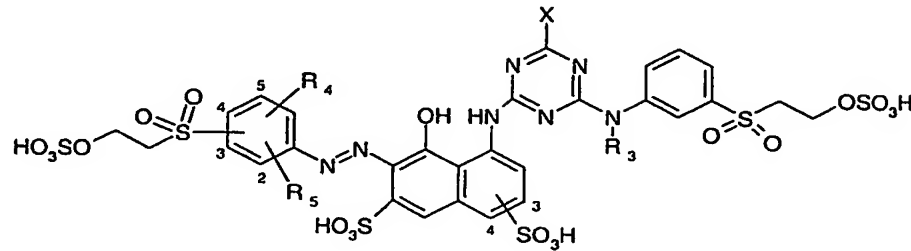
5

Der erfindungsgemässe Farbstoff 1d oder Mischungen aus den Farbstoffen 1a, 1b, 1c und 1d sind geeignet für den Trichromiefärbeprozess als Blaukomponenten.

- 10 Zusammen mit der Blaukomponente der Formel 1 sind verschiedene rote, braune, gelbe und orange Farbstoffe geeignet.

- Bevorzugt sind Kombinationen enthaltend Verbindungen der Formel 1 oder Mischungen von Verbindungen der Formel 1 und der Anteil an der Verbindung 1d in den Mischungen gemäss Formel 1 mehr als 40 % beträgt und mindestens eine der folgenden Verbindungen der Formel *ria*, *rib*, *ric*, *rid*, *rii*, *riii*, *riv*, *rv*, *gi*, *gii*, *giii*, *giv* oder *gv* enthalten.
- 15

Bevorzugt sind als weitere Komponenten mit den Verbindungen der Formel 1 rot färbenden Verbindungen der Formel *ria*



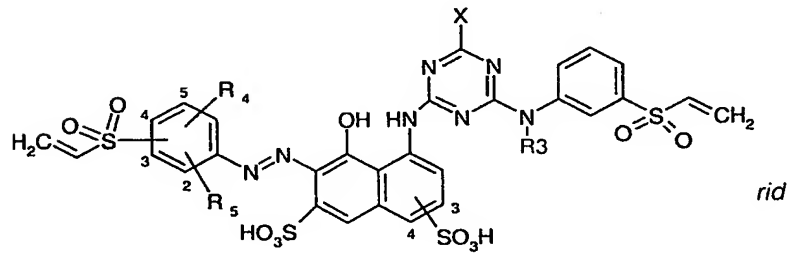
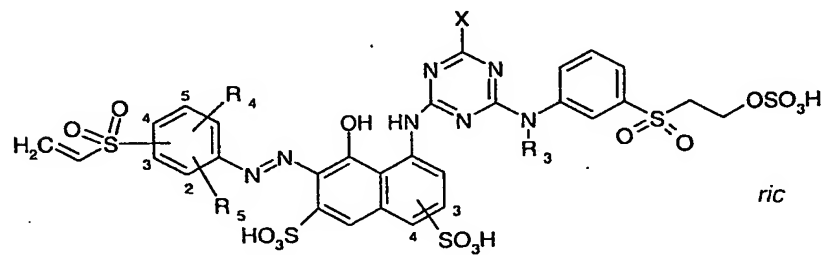
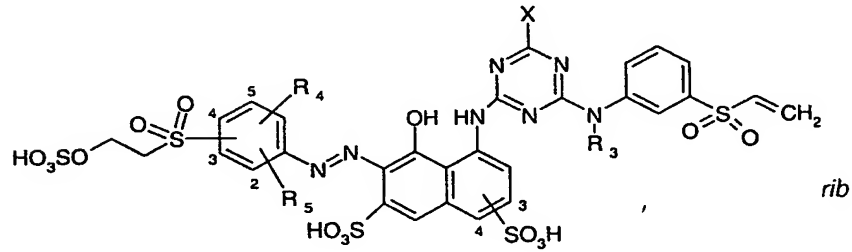
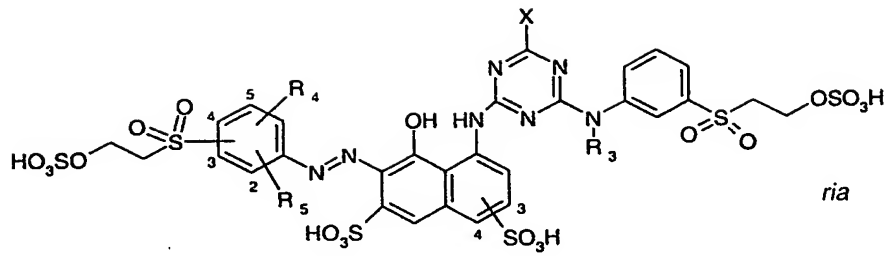
*ria*

wobei

- 5 die SO<sub>2</sub> - Gruppe in 3-, 4- oder 5-Position steht;  
 R<sub>3</sub> ein Proton, Methyl oder Ethyl;  
 R<sub>4</sub> ein Proton, eine Sulfogruppe oder eine Alkoxygruppe;  
 R<sub>5</sub> ein Proton, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe; und  
 X ein Halogen bedeutet.

10

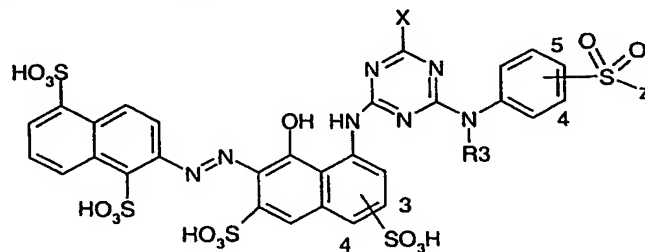
Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 Mischungen roter Farbstoffe der Formel *ria*, *rib*, *ric* und *rid*



wobei die Substituenten die obige Bedeutung haben.

Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der

5 Formel 1 rot färbende Verbindungen der Formel *rii*



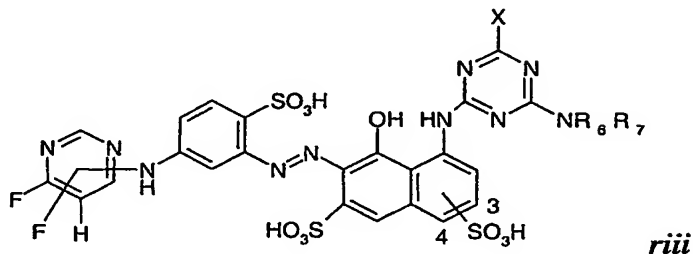


wobei der Substituent R<sub>3</sub> die obige Bedeutung hat

und Z: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y oder CH=CH<sub>2</sub> entspricht

Y einer durch alkaliabspaltbaren Gruppe, wie SO<sub>3</sub>H, Cl

- 5 Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 rot färbende Verbindungen der Formel *riii*



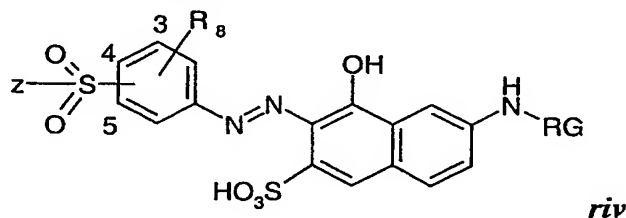
wobei

die SO<sub>3</sub>H – Gruppe in 3- oder 4-Position steht

- 10 -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> Morpholin oder -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH und

X ein Halogen bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 rot färbende Verbindungen der Formel *riv*



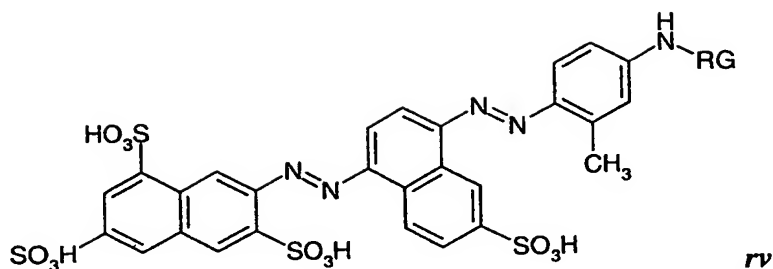
15

wobei

Z die oben erwähnte Bedeutung hat,

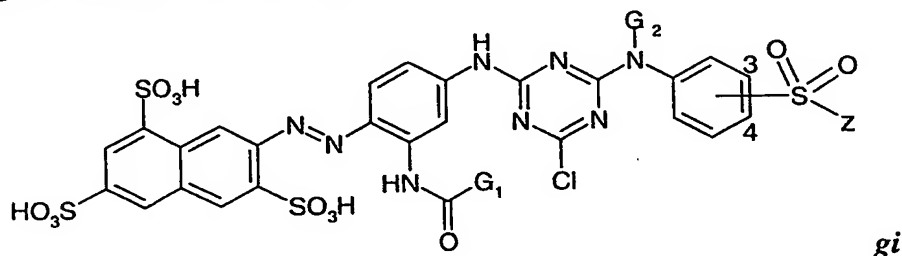
die SO<sub>2</sub> - Gruppe in 3-, 4- oder 5-Position steht;

- 20 R<sub>8</sub> ein Proton, eine Sulfogruppe oder eine Alkoxygruppe und  
RG, einer heterocyclische Reaktivgruppe, wie eine Difluorpyrimidyl oder  
Monofluortriazinylgruppe entspricht



wobei RG die oben erwähnte Bedeutung hat

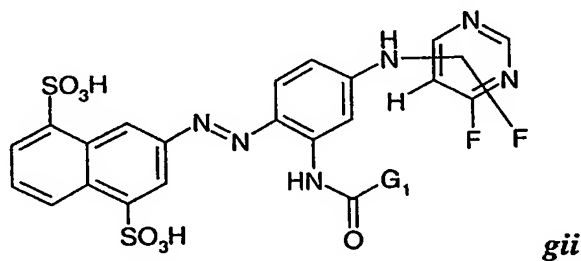
- 5 Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 gelb färbende Verbindungen der Formel *gi*



wobei Z die oben erwähnte Bedeutung hat  
die SO<sub>2</sub> - Gruppe in 3- oder 4-Position steht;

- 10  $G_1$  einer  $NH_2$  oder  $CH_3$ ,  
 $G_2$  einem Proton, Methyl- oder Ethyl-Gruppe entspricht;

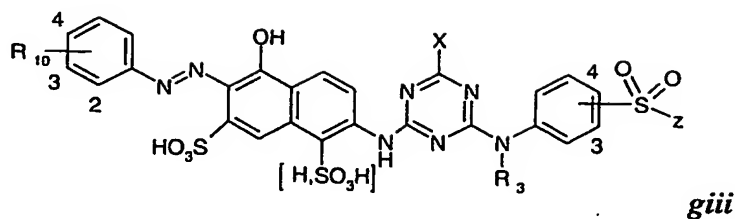
Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 gelb färbende Verbindungen der Formel *gii*



15

wobei  $G_1$  die schon oben erwähnte Bedeutung hat

Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 orange färbende Verbindungen der Formel *giii*

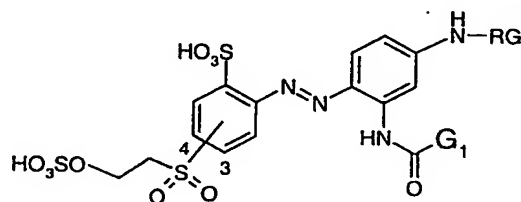


wobei

die Substituenten  $R_3$  und  $Z$  die schon oben erwähnten Bedeutungen haben,  
die  $SO_2$  - Gruppe in 3- oder 4-Position steht;

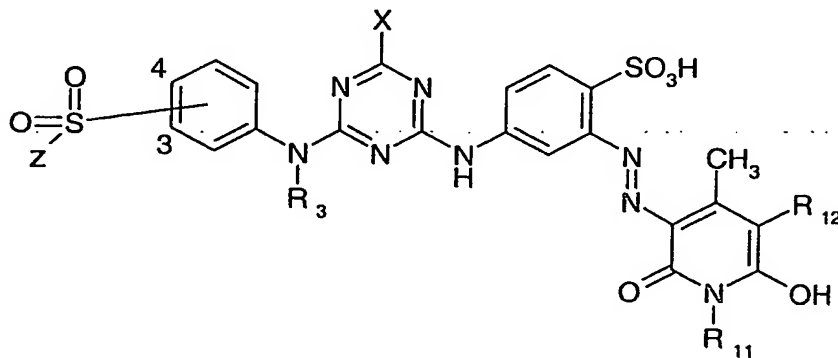
- 5  $R_{10}$  in 2- , 3- oder 4-Position steht und einer  $SO_3H$ ,  $COOH$ , oder  $SO_2Z$ - Gruppe entspricht,

- 10 Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 gelb oder orange färbende Verbindungen der Formel *giv*



wobei  $G_1$  und  $RG$  die schon oben erwähnten Bedeutungen haben

- 15 Ebenso bevorzugt sind als weitere Komponenten zusammen mit den Verbindungen der Formel 1 gelb färbende Verbindungen der Formel *gv*



wobei  $X$ ,  $R_3$  und  $Z$  die oben erwähnten Bedeutungen haben

## Beispiele

### Beispiel 1

Ein Farbstoffgemisch, hergestellt nach der Synthese in der Patentschrift CH 657 865 A5, Beispiel 1, der folgenden Zusammensetzung:

5

ca. 90      Teile    des Farbstoffes der Formel 1a,  
ca. 5        Teile    des Farbstoffes der Formel 1b,  
ca. 4        Teile    des Farbstoffes der Formel 1c und  
ca. 1        Teil     des Farbstoffes der Formel 1d enthält,

10

hat nach der Zugabe 1.5 Äquivalenten Natriumhydroxid die folgenden Zusammensetzung:

15

ca. 13      Teile    des Farbstoffes der Formel 1a,  
ca. 13.5    Teile    des Farbstoffes der Formel 1b,  
ca. 24.5    Teile    des Farbstoffes der Formel 1c und  
ca. 36      Teile    des Farbstoffes der Formel 1d

wobei die Formeln 1a, 1b, 1c, 1d die oben erwähnte Bedeutung haben

20

### Beispiel 2

Wird das in Beispiel 1 erwähnte Farbstoffgemisch, anstelle von 1.5 mit 2 Äquivalenten Natriumhydroxid umgesetzt, erhält man ein Farbstoffgemisch der folgenden Zusammensetzung

25

ca. 0.5      Teile    des Farbstoffes der Formel 1a,  
ca. 2.5      Teile    des Farbstoffes der Formel 1b,  
ca. 1.5      Teile    des Farbstoffes der Formel 1c und  
ca. 77       Teile    des Farbstoffes der Formel 1d

30

wobei die Formeln 1a, 1b, 1c, 1d die oben erwähnte Bedeutung haben

**Beispiel 3**

4-Aminophenyl-2'-sulfatoethylsulfon, wird wie in DE 2538723 beschrieben sulfoniert.

5 Das Sulfonierungsgemisch wird auf Eis ausgetragen, ausgesalzen und abfiltriert.

29.5 Teile 4-Aminophenyl-2'-sulfatoethylsulfon werden diazotiert und auf 31.9 Teilen 1-Amino-8- hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure sauer gekuppelt.

99 Teile des oben erwähnten, ca. 40 %igen ausgesalzenen und abfiltrierten  
10 schwefelsauren Sulfonierungsprodukts (enthaltend 39.7 Teile diazotierbares Amin) werden diazotiert und auf das oben hergestellte Reaktionsgemisch der sauren Azokupplung von diazotiertem 4-Aminophenyl-2'-sulfatoethylsulfon auf 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure bei pH 5 – 7 gekuppelt.

15 Man erhält eine Reaktionslösung, die die folgenden Farbstoffe enthält.

ca. 73	Teile	des Farbstoffes der Formel 1a,,
4	Teile	des Farbstoffes der Formel 1b,
ca. 3	Teile	des Farbstoffes der Formel 1c
20 ca. 10	Teile	des Farbstoffes der Formel 2a
ca. 1	Teile	des Farbstoffes der Formel 1d
ca. 1	Teile	des Farbstoffes der Formel 2b, bzw. 2c
ca. 5	Teile	des Farbstoffes der Formel 3a

25 wobei die Formeln 1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c und 3a die oben erwähnte Bedeutung haben:

Das Reaktionsgemisch wird mittels Dialyse entsalzt. Das entsalzte Reaktionsgemisch wird bei 15 - 25 °C innert 2 - 3 h mit 23.5 Teilen konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung behandelt.

30

Die so behandelte Reaktionslösung ist ein Gemisch das die folgenden Komponenten

enthält:

5	ca. 0.5	Teile	des Farbstoffes der Formel 1a,
	ca. 2	Teile	des Farbstoffes der Formel 1b,
	ca. 5	Teile	des Farbstoffes der Formel 1c
	ca. 2	Teile	des Farbstoffes der Formel 2a
	ca. 65	Teile	des Farbstoffes der Formel 1d
	ca. 5	Teile	des Farbstoffes der Formel 2b, bzw. 2c
	ca. 4	Teile	des Farbstoffes der Formel 3b,

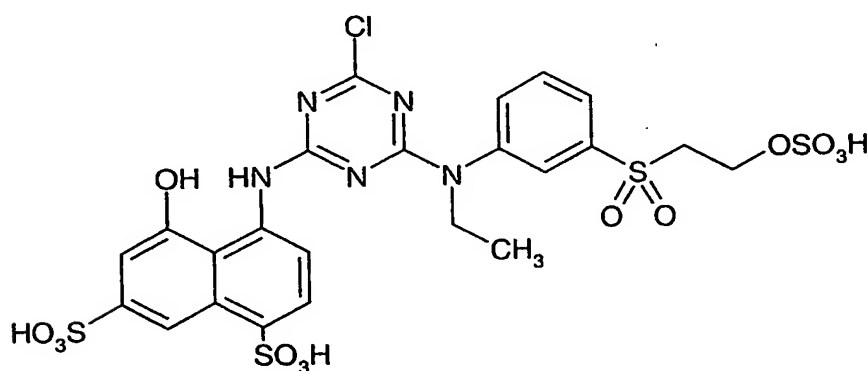
wobei die Formeln 1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c und 3b die oben erwähnte Bedeutung haben

Das erhaltene Gemisch kann eingedampft oder direkt zum Färben verwendet werden.

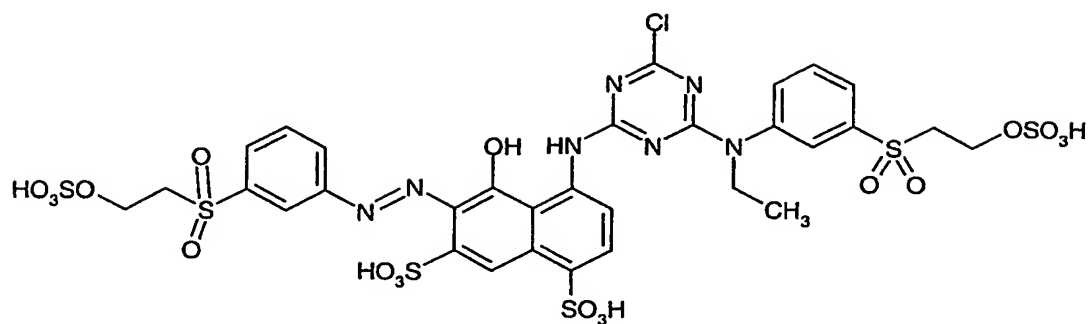
### Rote und braune Farbstoffe

#### 15 Beispiel r1

Das Kondensationsprodukt von 63.8 Teilen 1-amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure und 37 Teilen 2,4,6-Trichlortriazin wird mit 70 Teilen 3-Ethylaminophenyl-(2'sulfatoethyl)sulfon der nachfolgenden Formel **r1b** umgesetzt.



58 Teile 3-Aminophenyl-(2'sulfatoethyl)sulfon werden diazotiert und auf die vorher hergestellten Kupplungskomponente **r1b** bei pH 5 – 5.5 gekuppelt  
Der Farbstoff der Formel r1a

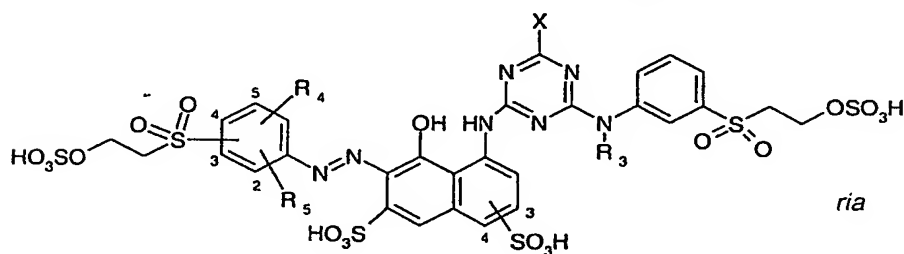


wird ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet

Die folgenden Beispiele r2- r18 werden analog Beispiel r1a hergestellt.

## 5 Beispiele r2-r18

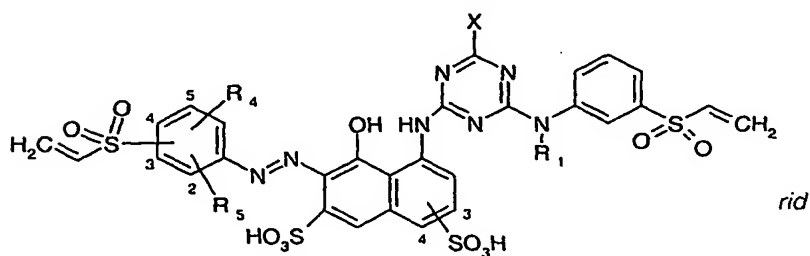
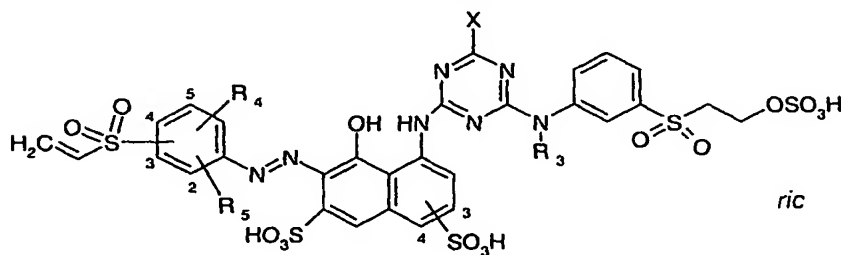
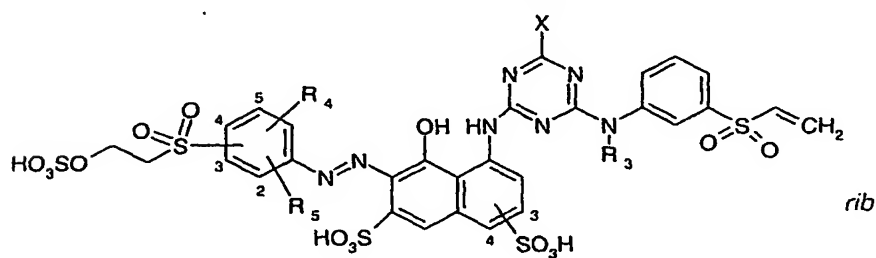
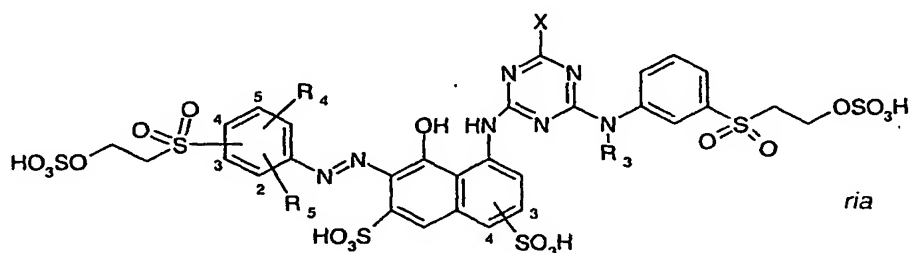
Beispiele r2-r18 von rote färbenden Verbindungen der Formel *ria*



Bsp	Position -O <sub>2</sub> S-	Position -SO <sub>3</sub> H	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X
r2	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
r3	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
r4	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
r5	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
r6	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
r7	4	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
r8	3	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
r9	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl
r10	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-CH <sub>3</sub>	Cl
r11	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-CH <sub>3</sub>	F

<b>r13</b>	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
<b>r14</b>	5	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
<b>r15</b>	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
<b>r16</b>	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
<b>r17</b>	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
<b>r18</b>	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(4)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl

Werden Farbstoffe der Formel ri bei Raumtemperatur mit 1 Äquivalent Natronlauge umgesetzt so erhält Mischungen roter Farbstoffe der Formel (ria), (rib), (ric) und (rid).



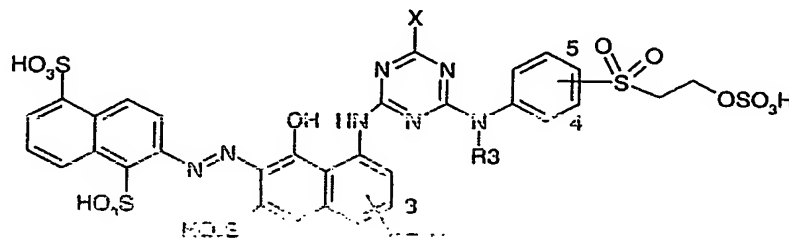


Bsp	Position -O <sub>2</sub> S-	Position -SO <sub>3</sub> H	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X
r20	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
r21	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
r22	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
r23	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
r24	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F
r25	4	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
r26	3	3	-CH <sub>3</sub>	H	H	F
r27	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	H	Cl
r28	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-CH <sub>3</sub>	Cl
r29	4	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	F
r30	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-OCH <sub>3</sub>	(5)-OCH <sub>3</sub>	Cl
r31	4	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
r32	5	3	-CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F
r33	5	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
r34	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	Cl
r35	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(2)-SO <sub>3</sub> H	H	F

### Beispiel r36 – r41

- Die Beispiele r36 - r41 lassen sich analog Beispiel r1 herstellen, wenn man 3-Aminophenyl-(2'sulfatoethyl)sulfon durch 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure ersetzt.

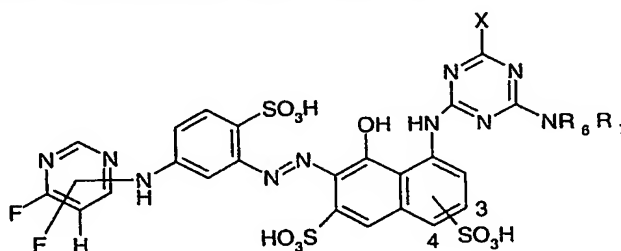
Beispiele von rot färbenden Verbindungen der Formel *riia*



Bsp	Position -O <sub>2</sub> S-	Position -SO <sub>3</sub> H	R <sub>3</sub>	X
r36	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl
r37	4	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl
r38	4	3	H	Cl
r39	3	4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl
r40	3	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl
r41	3	3	H	Cl

### Beispiele r42-r44

Beispiele von rot färbenden Verbindungen der Formel *riii*



5

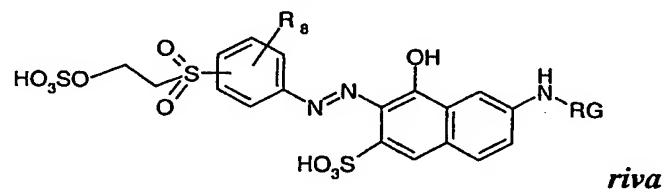
Bsp	Position -SO <sub>3</sub> H	-NR <sub>6</sub> R <sub>7</sub>	X
r42	3		F
r43	3		Cl
r44	4	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Cl

Der Farbstoff r42 ist in EP525572 beschrieben. Durch Wechsel der Kupplungskomponente bei Azokupplung lassen sich die beiden Beispiele r43 und r44 analog herstellen

**Beispiel r45**

- 58 Teile 4-Aminophenyl-(2'sulfatoethyl)sulfon werden diazotiert und auf das Kondensations produkt von 47.8 Teilen 2-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und 28 Teilen 2,4,6-Trifluorpyrimidin bei pH 6 -7 gekuppelt. Der Farbstoff entsprechend Formel R45 wird ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet.

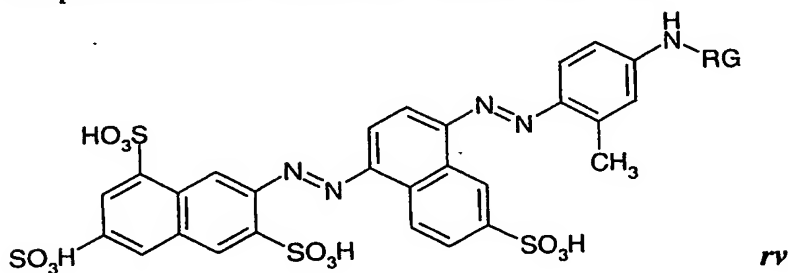
Beispiele von rot färbenden Verbindungen der Formel *riva*



10

Bsp	Position -SO <sub>2</sub> -	R <sub>8</sub>	RG
r45	4	H	

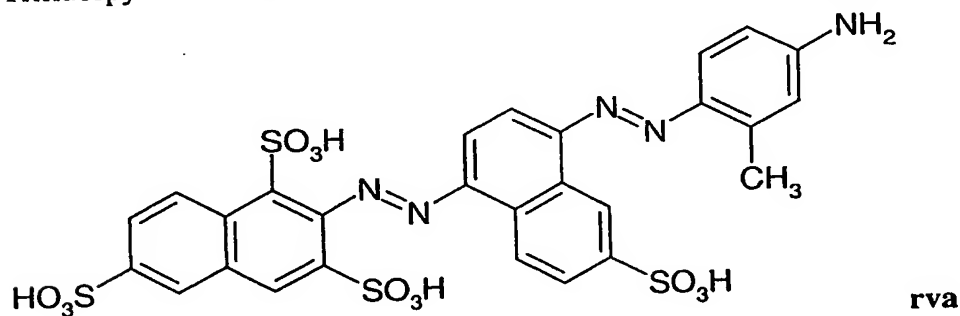
## Beispiele r46-r47

Beispiele von braun färbenden Verbindungen der Formel *rv*

5

Bsp	RG
r46	
r47	

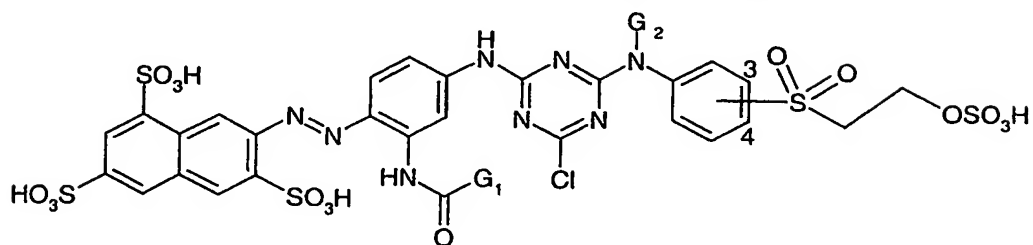
Der braune Farbstoff **r46** wird durch Kondensation von 32 Teilen 2,4,6-Trifluorpyrimidin mit 147 Teilen des Aminochromophors, der Formel **rva** hergestellt.



- 10 Setzt man anstelle von 32. Teilen 2,4,6-Trifluorpyrimidin, 100 Teile eines Kondensationsprodukts von 2,4,6-Trichlortriazin mit 3-Ethylamino-phenyl-(2'sulfatoethyl)sulfon ein so erhält man den braunen Farbstoff der Formel **r47**

## Gelbe oder orange Farbstoffe

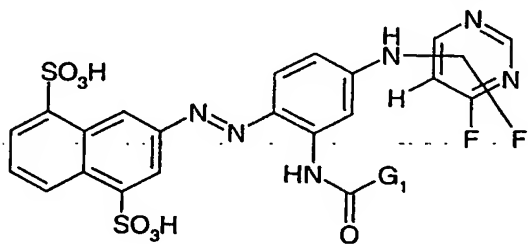
## Beispiele g1 - g4

Beispiele von gelb färbenden Verbindungen der Formel *gia**gi*

5

Bsp	Position -O <sub>2</sub> S-	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>
g1	4	NH <sub>2</sub>	H
g2	3	NH <sub>2</sub>	H
g3	4	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
g4	4	CH <sub>3</sub>	H

## Beispiele g5 – g6

Beispiele von gelb färbenden Verbindungen der Formel *gii**gii*

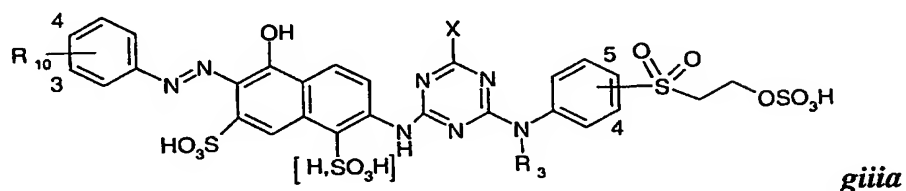
10

Der Farbstoff der Formel *g5* wurde in Lehr, F. „Synthesis and application of reactive dyes with heterocyclic reactive systems“ Dyes Pigm. (1990), 14(4), 239-63, beschrieben. Der Farbstoff der Formel *g6* wurde nicht mehr beschrieben.

Bsp	G1
g5	CH <sub>3</sub>
g6	NH <sub>2</sub>

### Beispiele g7-g11

Beispiele von orange färbenden Verbindungen der Formel *giiia*. Die Beispiele **g7-g11** lassen sich analog Beispiel **r1** herstellen.

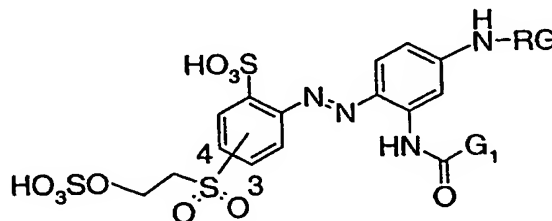


5

Ex.	R <sub>10</sub> (Pos.)	H, SO <sub>3</sub> H	R <sub>3</sub>	X	-SO <sub>2</sub> - Pos
g7	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H (4)	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	3
g8	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H (4)	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	4
g9	SO <sub>3</sub> H (4)	H	H	Cl	4
g10	SO <sub>3</sub> H (4)	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	3
g11	SO <sub>3</sub> H (3)	H	H	Cl	4

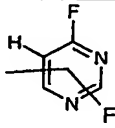
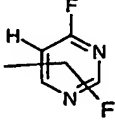
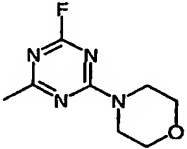
### Beispiele g12-g14

Beispiele von gelb oder orange färbenden Verbindungen der Formel *giva*



10

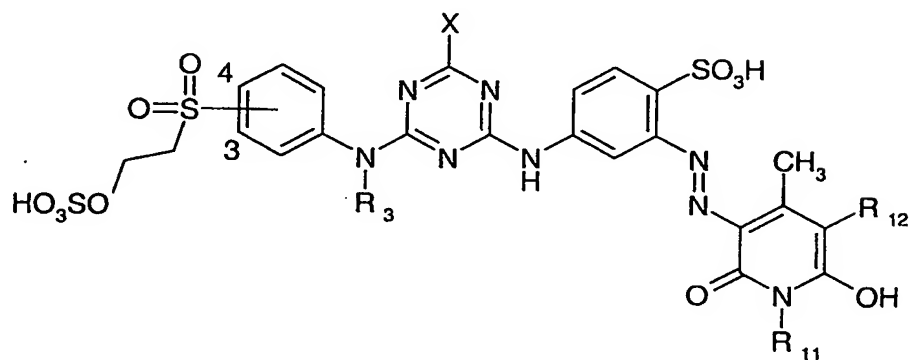
Die Herstellung der Beispiele **g12-g14** ist aus der deutschen Patentanmeldung DE 4425222 A1, bzw. WO 9602593 A1 ersichtlich

Ex.	Position -SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	G1	RG'
g12	4	-NH <sub>2</sub>	
g13	3	-CH <sub>3</sub>	
g14	4	-NH <sub>2</sub>	

Beispiele g15-g17

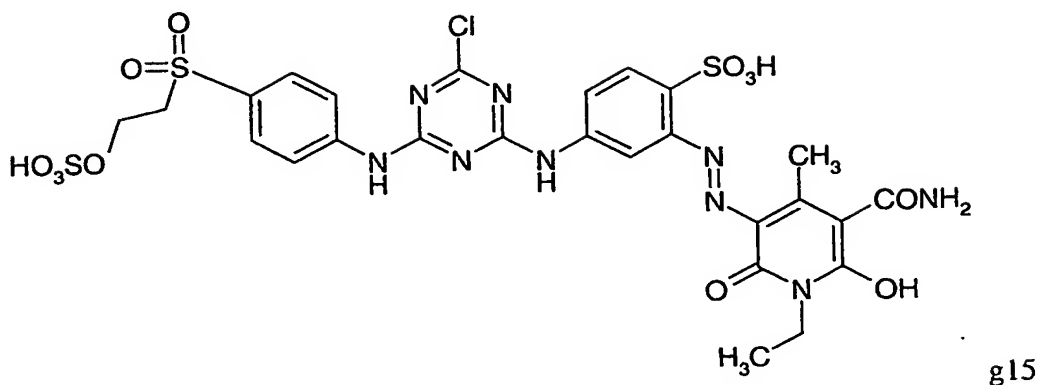
Beispiele von gelb färbenden Verbindungen der Formel *gva*

5



Beispiel g15

- Das Kondensationsprodukt von 58 Teilen 3-Aminophenyl-(2'sulfatoethyl)sulfon und 37 Teilen 2,4,6-Trichlortriazin wird mit 38 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure umgesetzt. Das entstandene Zwischenprodukt wird diazotiert und auf 38 Teile 1-Ethyl-5-carbamoyl-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-(2) gekuppelt. der resultierend Farbstoff entspricht er Formel g15
- 10



g16-g17

Die Beispiele g16 und g17 lassen sich analog herstellen

Bsp	Position -O <sub>2</sub> S-	R <sub>3</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	X
g16	3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-CONH <sub>2</sub>	Cl
g17	4	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-CONH <sub>2</sub>	Cl

5

## Anwendungsbeispiele für Trichromiefärbungen

10 Eine 20 g Probe eines gebleichten Bauwolltricot wird bei 60 °C in eine Lösung von  
16 g Natriumsulfat in 200 ml Wasser

0.5 % (berechnet auf das Stoffgewicht) der marineblauen Farbstoffmischung  
gemäss Beispiel 2

0.8 % eines gelben Farbstoffe gemäss Beispiel g2

0.5 % eines roten Farbstoffe gemäss Beispiel r22

15

Bei 60°C werden nach 30, 45 bzw. 60 Minuten Portionen von 0.3, 0.7 und 1 g  
Natriumcarbonat zugegeben. Die Temperatur wird während weiteren 30 Minuten  
konstant gehalten.

20 Danach wird das gefärbte Gewebe während 2 Minuten mit heissem entionisiertem  
Wasser und während einer Minute in heissem Leitungswasser gespült. Nach  
Auskochen in 1000 ml entionisiertem Wasser während 20 Minuten wird das Tricot



getrocknet. Es resultiert eine braune Baumwollfärbung mit ausgezeichneten Echtheiten.

### Anwendungsbeispiele 2-8

Diese Beispiele werden analog Anwendungsbeispiel 1 durchgeführt, aber durch den  
5 Einsatz der nachfolgend aufgeführten Farbstoffmischungen.

#### Anwendungsbeispiel 2 (olive Färbung)

- 0.6 % der marineblauen Farbstoffmischung gemäss Beispiel 3
- 0.4% eines gelben Farbstoffs, wie von Beispiel g1
- 10 0.2 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r38

#### Anwendungsbeispiel 3 (braune Färbung)

- 0.6 % der marineblauen Farbstoffmischung gemäss Beispiel 2
- 0.9% eines orangen Farbstoffs, wie von Beispiel g9
- 15 0.3 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r45

#### Anwendungsbeispiel 4 (olive Färbung)

- 0.6 % der marineblauen Farbstoffmischung gemäss Beispiel 3
- 0.1% eines gelben Farbstoffs, wie von Beispiel g5
- 20 0.1 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r42

#### Anwendungsbeispiel 5 (braune Färbung)

- 0.3 % der marineblauen Farbstoffmischung gemäss Beispiel 3
- 0.9% eines gelben Farbstoffs, wie von Beispiel g2
- 25 0.5 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r38

#### Anwendungsbeispiel 6 (olive Färbung)

- 0.3 % der marineblauen Farbstoffmischung gemäss Beispiel 3
- 0.4% eines orangen Farbstoffs, wie von Beispiel g7
- 30 0.2 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r38

0.4% eines gelben Farbstoffs, wie von Beispiel g12

0.2 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r22

**Anwendungsbeispiel 8 (braune Färbung)**

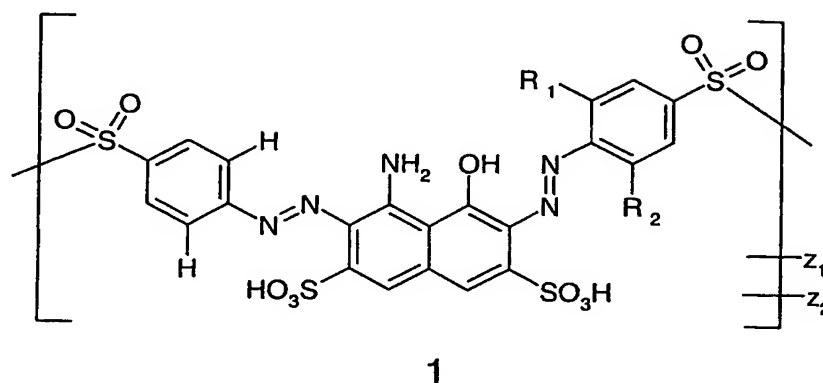
5 0.3 % der marineblauen Farbstoffmischung gemäss Beispiel 3

0.9% eines gelben Farbstoffs, wie von Beispiel g16

0.5 % eines roten Farbstoffs, wie von Beispiel r38

# Ansprüche

## 1. Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel 1



5 oder Mischungen von Verbindungen der Formel 1  
wobei,

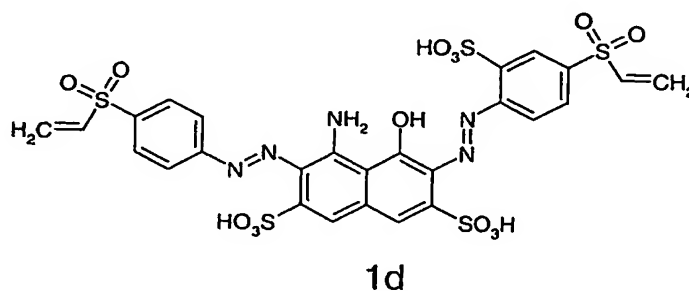
$R_1$  H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,

$R_2$  H,  $\text{SO}_3\text{H}$

$Z_1$   $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$

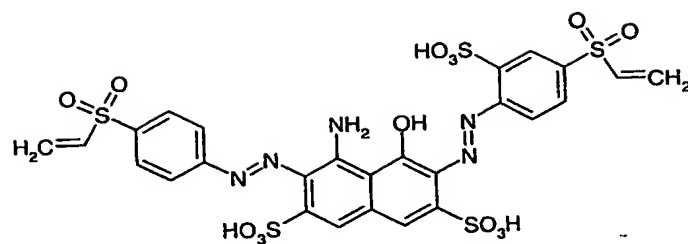
10  $Z_2$   $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , entsprechen,

dadurch charakterisiert, dass der Anteil an der Verbindung 1d



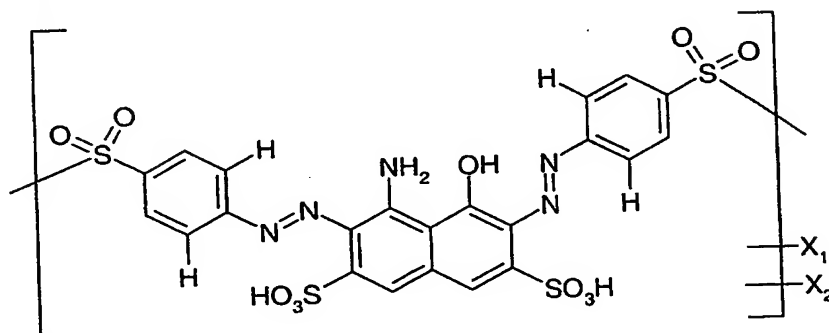
15 in den Mischungen gemäss Formel 1 mehr als 40 % beträgt.

2. Mischungen gemäss Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Verbindungen gemäss Formel 1 aus mehr als 50% der Verbindung gemäss



1d

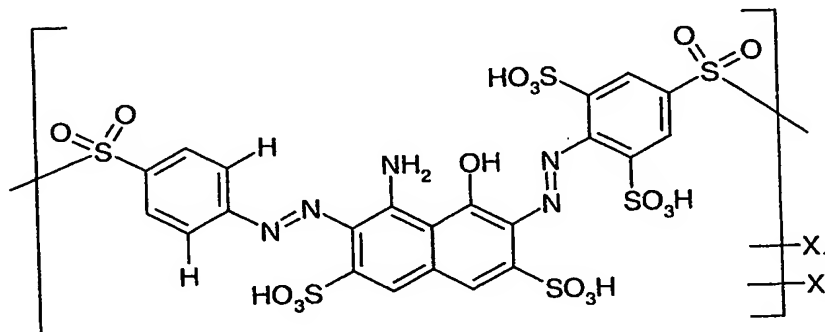
und weniger als 20% der Verbindung gemäss Formel 2



2

5

und weniger als 10 % der Verbindung gemäss Formel 3



3

10

wobei

$R_1$  H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,

$R_2$  H,  $\text{SO}_3\text{H}$

$X_1$   $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$

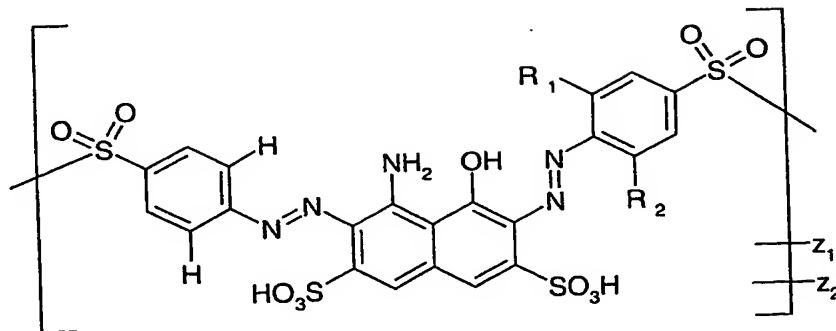
$X_2$   $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , entsprechen, besteht.

15

3. Verwendung von Mischungen gemäss Ansprüchen 1 oder 2 als Blaukomponente im Trichromiefärbeverfahren.
- 5 4. Tintenstrahl Drucktinten enthaltend Mischungen gemäss den Ansprüchen 1 oder 2.
- 10 5. Verfahren zum Bedrucken oder Färben von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen gemäss Ansprüchen 1 oder 2 verwendet werden.
6. Hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substrate dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Mischungen gemäss den Ansprüchen 1 oder 2 bedruckt oder gefärbt sind.

# Zusammenfassung

Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel 1



1

5 oder Mischungen von Verbindungen der Formel 1

wobei,

R<sub>1</sub> H, SO<sub>3</sub>H,

R<sub>2</sub> H, SO<sub>3</sub>H

Z<sub>1</sub> CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H

10 Z<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, entsprechen.